

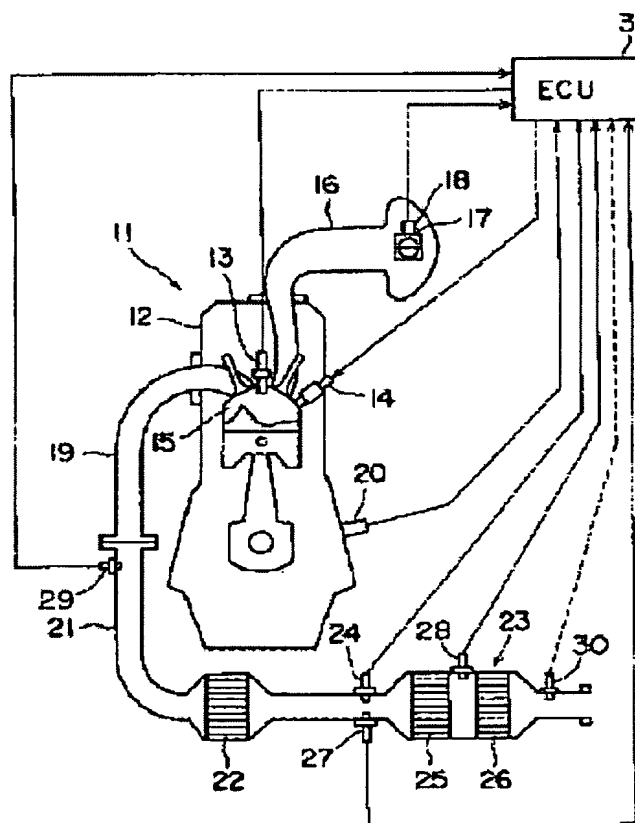
## DEGRADATION DETECTING DEVICE OF EXHAUST EMISSION CONTROL CATALYST

**Patent number:** JP2001323812  
**Publication date:** 2001-11-22  
**Inventor:** OKADA KOJIRO; TAMURA YASUKI  
**Applicant:** MITSUBISHI MOTORS CORP  
**Classification:**  
- international: **F01N3/20; F02D45/00; F01N3/20; F02D45/00; (IPC1-7): F01N3/20; F02D45/00**  
- european:  
**Application number:** JP20000142930 20000516  
**Priority number(s):** JP20000142930 20000516

Report a data error here

### Abstract of JP2001323812

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To accurately detect a degradation state of an exhaust emission control catalyst with the degradation detecting device of the catalyst. **SOLUTION:** An O<sub>2</sub> sensor 28 on the downstream side of a storage-type NO<sub>x</sub> catalyst 25 can output a value corresponding to oxygen concentration of exhaust gas, since an outside electrode 36 on the exhaust side is made as a material having no or less oxidation ability. When the storage-type NO<sub>x</sub> catalyst 25 is in a warming up completion state and the exhaust gas is in a reduction atmosphere, if oxygen concentration of the exhaust gas detected by the O<sub>2</sub> sensor 28 is a predetermined value or more, it is determined that oxidation ability of the storage-type NO<sub>x</sub> catalyst 25 is reduced and the catalyst 25 is degraded.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-323812

(P2001-323812A)

(43)公開日 平成13年11月22日(2001.11.22)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
F 0 1 N 3/20		F 0 1 N 3/20	C 3 G 0 8 4
F 0 2 D 45/00	3 1 4	F 0 2 D 45/00	3 1 4 Z 3 G 0 9 1
	3 6 8		3 6 8 F

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2000-142930(P2000-142930)

(22)出願日 平成12年5月16日(2000.5.16)

(71)出願人 000006286

三菱自動車工業株式会社

東京都港区芝五丁目33番8号

(72)発明者 岡田 公二郎

東京都港区芝五丁目33番8号 三菱自動車  
工業株式会社内

(72)発明者 田村 保樹

東京都港区芝五丁目33番8号 三菱自動車  
工業株式会社内

(74) 代理人 100078499

弁理士 光石 俊郎 (外2名)

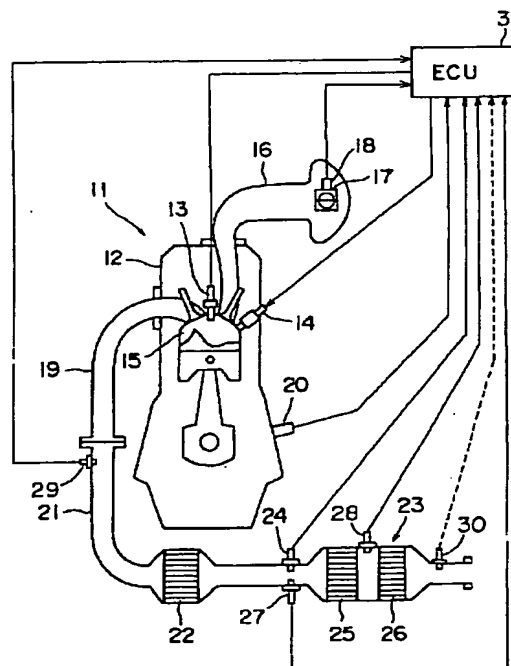
[最終頁に続く](#)

(54) 【発明の名称】 排気浄化触媒の劣化検出装置

(57)【要約】

【課題】 排気浄化触媒の劣化検出装置において、触媒の劣化状態を高精度に検出可能とする。

【解決手段】 吸蔵型NO<sub>x</sub>触媒25より下流側のO<sub>2</sub>センサ28にて、排気側となる外側電極36を酸化能力の無いまたは劣る材料として排気ガスの酸素濃度に対応した値を出力可能とし、吸蔵型NO<sub>x</sub>触媒25が暖機完了状態で且つ排気ガスが還元雰囲気するとき、このO<sub>2</sub>センサ28が検出した排気ガスの酸素濃度が所定値以上であれば、吸蔵型NO<sub>x</sub>触媒25の酸化能力が低下して吸蔵型NO<sub>x</sub>触媒25が劣化したと判定する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 内燃機関の排気通路に設けられて少なくとも酸化機能を有する排気浄化触媒と、該排気浄化触媒が暖機完了状態にあることを検出または推定する暖機完了検知手段と、前記排気浄化触媒に流入する排気が還元雰囲気であることを検出または推定する流入排気状態検知手段と、前記排気浄化触媒の下流で排気中の酸素濃度あるいは還元剤濃度に相関する指標を検出する排気成分検出手段と、前記排気浄化触媒が暖機完了状態にあり且つ前記排気浄化触媒に流入する排気が還元雰囲気のあるときに前記排気成分検出手段が検出した指標が所定値よりも酸素濃度あるいは還元剤濃度が高い側であると前記排気浄化触媒の劣化を判定する劣化判定手段とを具備したことを特徴とする排気浄化触媒の劣化検出装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、内燃機関の排気系に設けられた少なくとも酸化機能を有する排気浄化触媒の劣化状態を検出する排気浄化触媒の劣化検出装置に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、酸化機能を備えた排気浄化触媒として、白金(Pt)等の貴金属を有する三元触媒や酸化触媒の他、リーン空燃比で運転中に排ガス中の $\text{NO}_x$ を吸蔵または吸着(以下、単に吸蔵と称する。)し、理論空燃比(ストイキオ)またはリッチ空燃比で運転中に吸蔵された $\text{NO}_x$ を放出還元する吸蔵型 $\text{NO}_x$ 触媒( $\text{NO}$ を $\text{NO}_2$ に酸化して吸蔵する特性を有するため酸化機能を備えた触媒)などが実用化されている。

【0003】そして、このような排気触媒が劣化し、排気浄化能力が低下した場合には、計器盤のエンジンチェックランプを点灯する等により運転者に認識させ、整備工場等で触媒交換等の措置をとる必要がある。

【0004】排気浄化触媒の劣化状態を検出する技術として、例えば、特開平3-74540号公報、特開平11-229854号公報等に開示されたものがある。

【0005】この特開平3-74540号公報に開示された「内燃機関の空燃比制御装置」は、触媒の上流側に設けられた $\text{O}_2$ センサの出力に基づいて燃料供給量を補正して空燃比をフィードバック制御すると共に、触媒の下流側に設けられたリニア $\text{O}_2$ センサの出力が理論空燃比より所定値以上相違した場合に触媒の劣化を判定するものである。また、特開平11-229854号公報に開示された「内燃機関の触媒劣化検出装置」は、酸化還元作用の小さい金属を電極として有する酸素濃度センサを触媒の下流側の排気通路に設け、この酸素濃度センサの出力特性がZ特性に変化する時点を検出し、その時点における触媒温度を触媒活性開始温度とし、その触媒活性開始温度が所定値よりも高いときに触媒の劣化を判定するものである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところが、特開平3-74540号公報の「内燃機関の空燃比制御装置」は、フィードバック制御により触媒の上流側の酸素濃度を理論空燃比を中心に変動させても、触媒が正常であれば下流側の酸素濃度は大きく変動しないが、触媒が劣化すると上流側の酸素濃度変化に追従して触媒下流側の酸素濃度も大きく変動する現象に着目したものである。この現象は触媒の有する酸素ストレージ機能に起因するものであり、十分な酸素ストレージ機能が維持されている状態では、酸化雰囲気で酸素を吸着して還元雰囲気で酸素を放出するため、触媒の正常時は酸素ストレージ機能により下流側の酸素濃度の変動は少ないが、触媒が劣化して酸素ストレージ機能が低下すると、酸素の吸着反応及び放出反応が低下するため、排気に連動して下流側の酸素濃度の変動が大きくなる。

【0007】即ち、この従来技術では、触媒において主にセリア等の添加剤の劣化による酸素ストレージ機能の低下を検出することで、間接的に触媒の劣化を判定していることとなるが、この酸素ストレージ機能の低下は、触媒による浄化作用を補助するセリア等の添加剤の劣化によるものでしかないため、触媒自体の劣化による浄化作用の低下を的確に判定することはできない。

【0008】また、特開平11-229854号公報の「内燃機関の触媒劣化検出装置」は、酸素濃度センサの出力特性が急変する時点、即ち、触媒が不活性状態から活性状態へ変化する時点の触媒温度に基づいて触媒の劣化を判定している。この触媒が不活性状態から活性状態へ変化する時点とは、触媒の暖機が終了する瞬間の時点であり、触媒の劣化を判定する機会はこのときに限られる。このように触媒劣化の判定機会が少ないと、誤判定を招きやすく、余裕を見込んだ判定値を採用すると、十分な判定精度を確保することができない。また、触媒劣化の十分な判定精度を確保するために複数回の検出結果を利用しようとすると、判定に時間がかかってしまい、結果的に劣化判定が遅れてしまう。更に、酸素濃度センサの他に、触媒温度を検出するセンサ等の余分なデバイスも必要となる。

【0009】本発明はこのような問題を解決するものであって、触媒の劣化状態を高精度に検出可能とした排気浄化触媒の劣化検出装置を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために本発明の排気浄化触媒の劣化検出装置では、内燃機関の排気通路に少なくとも酸化機能を有する排気浄化触媒を設け、この排気浄化触媒が暖機完了状態にあることを検出または推定する暖機完了検知手段と、排気浄化触媒に流入する排気が還元雰囲気であることを検出または推定する流入排気状態検知手段と、排気浄化触媒の下流で排気中の酸素濃度あるいは還元剤濃度に相関する指標

を検出する排気成分検出手段とを設け、排気浄化触媒が暖機完了状態で排気が還元雰囲気するとき、劣化判定手段は排気中の酸素濃度あるいは還元剤濃度に相関する指標が所定値よりも酸素濃度あるいは還元剤濃度が高い側であると排気浄化触媒の劣化を判定するようにしている。

【0011】排気浄化触媒は、酸化能力が低下すると酸素が消費される浄化反応が低下して酸素消費が減少するため、排気浄化触媒の下流側では酸素濃度や還元剤濃度が増加する。従って、本発明では、排気中の酸素濃度あるいは還元剤濃度に相関する指標が所定値よりも酸素濃度あるいは還元剤濃度が高い側（増加）になると、排気浄化触媒の劣化を判定することができ、触媒の排気浄化能力に直接関連する触媒の酸化能力の低下を的確に判定して触媒の劣化を的確に判定することができる。また、暖機完了後に触媒の劣化判定を行うことで、判定機会を十分に確保して高精度の劣化判定が可能となる。

【0012】なお、好ましい態様として、排気成分検出手段は、酸素濃度センサあるいは還元剤濃度を検出する還元剤濃度検出センサ、即ち、HCセンサ、COセンサ、H<sub>2</sub>センサ等を用いればよい。酸素濃度センサの場合は、外側電極としては酸化能力がないまたは劣る材質として、融点が800℃以上で導電性のある金属または合金等酸化能力のある貴金属を被毒（鉛、硫黄、酸素）させたもの、あるいはロジウム等酸化能力の低い貴金属を用いたO<sub>2</sub>センサとすれば、比較的安価なセンサで排気成分を精度良く検出できる。また、触媒の劣化判定時期としては、筒内噴射式内燃機関の場合、圧縮行程で燃料を噴射した圧縮ストロキ運転時や圧縮リッチ運転時で行うとよい。この圧縮ストロキ運転時や圧縮リッチ運転時には、圧縮行程で燃料が噴射されるために、吸気行程噴射における運転時に比べて同一の空燃比であっても、排気に未反応物としてのO<sub>2</sub>、HC、CO、H<sub>2</sub>等が多く含まれることとなり、酸素濃度や還元剤濃度の増減傾向が顕著となって検出値を明確に表すことができる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、図面に基づいて本発明の実施形態を詳細に説明する。

【0014】図1に本発明の第1実施形態に係る排気浄化触媒の劣化検出装置を適用した内燃機関の排気浄化装置の概略構成、図2に酸素濃度センサの要部断面、図3に本実施形態の排気浄化触媒の劣化検出装置による劣化検出制御を表すフローチャート、図4に空燃比に対する酸素濃度センサの出力電圧を表すグラフを示す。

【0015】本実施形態の内燃機関（以下、エンジンと称する。）は、例えば、燃料噴射モード（運転モード）を切替えることで、吸気行程での燃料噴射（吸気行程噴射モード）または圧縮行程での燃料噴射（圧縮行程噴射モード）を実施可能な筒内噴射型火花点火式直列4気筒ガソリンエンジンである。そして、この筒内噴射型のエンジン11は、容易にして理論空燃比（ストロキオ）で

の運転やリッチ空燃比での運転（リッチ空燃比運転）の他、リーン空燃比での運転（リーン空燃比運転）が実現可能となっており、特に圧縮行程噴射モードでは、超リーン空燃比での運転が可能となっている。

【0016】本実施形態において、図1に示すように、エンジン11のシリンダヘッド12には、各気筒毎に点火プラグ13と共に電磁式の燃料噴射弁14が取付けられており、この燃料噴射弁14によって燃焼室15内に燃料を直接噴射可能となっている。この燃料噴射弁14には、図示しない燃料パイプを介して燃料供給装置（燃料ポンプ）が接続されており、燃料タンク内の燃料が高燃圧で供給され、この燃料を燃料噴射弁14から燃焼室15内に向けて所定の燃圧で噴射する。この際、燃料噴射量は燃料ポンプの燃料吐出圧と燃料噴射弁14の開弁時間（燃料噴射時間）とから決定される。

【0017】シリンダヘッド12には、各気筒毎に略直立方向に吸気ポートが形成されており、各吸気ポートと連通するようにして吸気マニホールド16の一端がそれぞれ接続されている。そして、吸気マニホールド16の他端にはドライブバイワイヤ（DBW）方式の電動スロットル弁17が接続されており、図示しないアクセルペダルにはアクセル開度θ<sub>th</sub>を検出するアクセル開度センサが設けられている。また、シリンダヘッド12には、各気筒毎に略水平方向に排気ポートが形成されており、各排気ポートと連通するようにして排気マニホールド19の一端がそれぞれ接続されている。

【0018】そして、エンジン11には、クランク角を検出するクランク角センサ20が設けられており、このクランク角センサ20はエンジン回転速度N<sub>e</sub>を検出可能となっている。なお、上述した筒内噴射型エンジン11は既に公知のものであり、その構成の詳細についてはここでは説明を省略する。

【0019】また、エンジン11の排気マニホールド19には排気管（排気通路）21が接続されており、この排気管21にはエンジン11に近接した小型の三元触媒22及び排気浄化触媒装置23を介して図示しないマフラーが接続されている。そして、この排気管21における近接三元触媒22と排気浄化触媒装置23との間部分には、排気浄化触媒装置23の直上流、即ち、後述する吸蔵型NO<sub>x</sub>触媒25の直上流に位置して排気温度を検出する高温センサ（暖機完了検知手段）24が設けられている。

【0020】この排気浄化触媒装置23は、排気空燃比がリーン空燃比のときに排気ガス中にNO<sub>x</sub>を吸蔵するNO<sub>x</sub>低減機能と、排気空燃比が理論空燃比近傍のときに排気ガス中の有害物質（HC、CO、NO<sub>x</sub>）を浄化する三元機能とをもたせるために、吸蔵型NO<sub>x</sub>触媒25と三元触媒26との2つの触媒を有して構成されており、三元触媒26の方が吸蔵型NO<sub>x</sub>触媒25よりも下流側に配設されている。この三元触媒26は吸蔵型NO

x触媒25から吸蔵されたNOxが放出された際に吸蔵型NOx触媒25自身で還元しきれなかったNOxを還元する役目も行っている。

【0021】なお、この排気浄化触媒装置23は、吸蔵型NOx触媒25がNOxを還元し、HCとCOを酸化する三元触媒の機能（ここでは、三元機能と称する。）を十分有している場合には、この吸蔵型NOx触媒25だけとして吸蔵型NOx触媒と三元触媒の一体型としてもよい。この吸蔵型NOx触媒25は、酸化雰囲気においてNOxを一旦吸蔵させ（NOx低減機能）、主としてCOの存在する還元雰囲気中においてNOxを放出してN<sub>2</sub>（窒素）等に還元させる還元機能を持つものである。詳しくは、吸蔵型NOx触媒25は、貴金属として白金（Pt）、パラジウム（Pd）等を有した触媒として構成されており、吸蔵材としてはバリウム（Ba）等のアルカリ金属、アルカリ土類金属が採用されている。

【0022】そして、近接三元触媒22の下流側で且つ吸蔵型NOx触媒25の上流側に位置してO<sub>2</sub>センサ（流入排気状態検知手段）27が設けられると共に、吸蔵型NOx触媒25の下流側で且つ三元触媒26の上流側に位置してO<sub>2</sub>センサ（排気成分検出手段）28が設けられ、近接三元触媒22の上流側にはO<sub>2</sub>センサ29が設けられている。これら各O<sub>2</sub>センサ27、28、29は排気中の酸素濃度を検出するものであり、酸素量が多いときには小さな値を出力するように構成されている。つまり、O<sub>2</sub>センサ27、29の出力特性は、酸素がほとんど存在せずに還元剤のCO、HC、H<sub>2</sub>等が多く存在するリッチ空燃比雰囲気で大きく、ストイキ雰囲気中で特性が切り替わり、酸素過剰状態にあるリーン空燃比雰囲気では小さくなるようにされている。O<sub>2</sub>センサ29はエンジン11から排出される排気ガスの酸素濃度を検出し、空燃比を理論空燃比にフィードバック制御する際に使用される。また、O<sub>2</sub>センサ27により吸蔵型NOx触媒25に流入する排気ガスの酸素濃度を検出し、O<sub>2</sub>センサ28により吸蔵型NOx触媒25の下流側の酸素濃度を検出することで、後述するように、吸蔵型NOx触媒25の劣化を判定している。なお、O<sub>2</sub>センサ28の出力特性については後述する。

【0023】更に、入出力装置、記憶装置（ROM、RAM、不揮発性RAM等）、中央処理装置（CPU）、タイマカウンタ等を有するECU（電子コントロールユニット）31が設けられており、このECU31によりエンジン11を含めた本実施形態の排気浄化装置の総合的な制御が行われる。即ち、ECU31の入力側には、上述した高温センサ24やO<sub>2</sub>センサ27、28、29等の各種センサ類が接続されており、これらセンサ類からの検出情報が入力する。一方、ECU31の出力側には、点火コイルを介して上述した点火プラグ13や燃料噴射弁14等が接続されており、これら点火コイル、燃料噴射弁14等には、各種センサ類からの検出情報に基

づき演算された燃料噴射量や点火時期等の最適値がそれぞれ出力される。これにより、燃料噴射弁14から適正量の燃料が適正なタイミングで噴射され、点火プラグ13によって適正なタイミングで点火が実施される。

【0024】実際に、ECU31では、図示しないアクセル開度センサからのアクセル開度情報 $\theta_{th}$ とクランク角センサ20からのエンジン回転速度情報Neとに基づいてエンジン負荷に対応する目標筒内圧、即ち目標平均有効圧Peを求めるようにされており、更に、この目標平均有効圧Peとエンジン回転速度情報Neとに応じてマップ（図示せず）より燃料噴射モードを設定するようにされている。例えば、目標平均有効圧Peとエンジン回転速度Neとが共に小さいときには、燃料噴射モードは圧縮行程噴射モードとされて燃料が圧縮行程で噴射され、一方、目標平均有効圧Peが大きくなり、あるいはエンジン回転速度Neが大きくなると燃料噴射モードは吸気行程噴射モードとされ、燃料が吸気行程で噴射される。

【0025】そして、目標平均有効圧Peとエンジン回転速度Neとから制御目標となる目標空燃比（目標A/F）が設定され、適正量の燃料噴射量がこの目標A/Fに基づいて決定される。また、高温センサ24により検出された排気温度情報からは触媒温度T<sub>cat</sub>が推定される。詳しくは、高温センサ24と吸蔵型NOx触媒25とが多少なりとも離れて配置されていることに起因する誤差を補正するために、目標平均有効圧Peとエンジン回転速度情報Neとに応じて温度差マップが予め実験等により設定されており、触媒温度T<sub>cat</sub>は、目標平均有効圧Peとエンジン回転速度情報Neとが決まると一義に推定されるようにされている。

【0026】従って、このように構成された本実施形態の内燃機関の排気浄化装置にて、排気浄化触媒装置23の吸蔵型NOx触媒25では、リーンモードにおける超リーン燃焼運転時のような酸素濃度過剰雰囲気、排気中のNOxが硝酸塩として吸蔵されて排気の浄化が行われる。一方、酸素濃度が低下した雰囲気では、吸蔵型NOx触媒25に吸蔵した硝酸塩と排気中のCOとが反応して炭酸塩が生成されると共にNOxが放出される。従って、吸蔵型NOx触媒25へのNOxの吸蔵が進むと、空燃比のリッチ化あるいは追加の燃料噴射を行うなどして酸素濃度を低下させてCOを供給し、吸蔵型NOx触媒25からNOxを放出させて機能を再生する（NOxバージ）。

【0027】また、燃料中にはイオウ（S）成分が含まれており、このS成分は酸素と反応して硫黄酸化物（SOx）となり、このSOxがNOxの代わりに硫酸塩として硝酸塩の代わりに吸蔵型NOx触媒に吸蔵されてしまい、触媒のNOx浄化効率が低下する。吸蔵型NOx触媒に吸蔵された硫酸塩は硝酸塩より安定であるためにNOx触媒25へのSOxの吸蔵量が進むと、吸蔵型N

O<sub>x</sub>触媒を高温とした状態で空燃比を一時的にリッチ化してSO<sub>x</sub>を放出することで、吸蔵型NO<sub>x</sub>触媒25の機能を再生する(SO<sub>x</sub>バージ)。

【0028】また、このような吸蔵型NO<sub>x</sub>触媒25の吸蔵能力は、空燃比のリッチ化を行うなどしてNO<sub>x</sub>やSO<sub>x</sub>を放出させる活性化処理を定期的に行っても、経時的に劣化してしまう。特に触媒が高温となったときに劣化しやすい(熱劣化)。そこで、経時的に変化するこの吸蔵型NO<sub>x</sub>触媒25の吸蔵能力を把握しながら、その吸蔵能力に応じた内燃機関を燃焼制御を実行して排気

ガス特性を向上する必要がある。  
【0029】そこで、本実施形態においては、高温センサ24が検出した排気温度から吸蔵型NO<sub>x</sub>触媒25が暖機完了状態(触媒活性温度)にあることを検出し、O<sub>2</sub>センサ27が検出した酸素濃度から排気ガスが還元(リッチまたはストイキ)雰囲気であることを検出し、吸蔵型NO<sub>x</sub>触媒25が暖機完了状態で排気ガスが還元雰囲気

のとき、O<sub>2</sub>センサ28が検出した酸素濃度(あるいは酸素濃度に相関する指標)が流入する排気ガスの酸素濃度による定まる所定値よりも高い側であると吸蔵型NO<sub>x</sub>触媒25の劣化を判定するようにしている。  
【0030】即ち、一般に触媒は、酸化能力が低下すると酸素が消費される浄化反応が低下して酸素消費が減少するため、触媒の下流側では酸素濃度が増加する。吸蔵型NO<sub>x</sub>触媒の場合、NO<sub>x</sub>を吸蔵する際、Pt、Pd等の触媒貴金属が有する酸化機能によりNOをNO<sub>2</sub>に酸化して吸蔵する特性を有するが、この酸化機能が低下すると、やはり、酸素消費が減少するために吸蔵型NO<sub>x</sub>触媒の下流側では酸素濃度が増加する。本実施形態では、この点から、排気ガス中の酸素濃度が所定値よりも高濃度側になると、酸化能力が低下して吸蔵型NO<sub>x</sub>触媒25のNO<sub>x</sub>吸蔵能力が劣化したと判定している。このように触媒の排気浄化能力に直接関連する触媒の酸化能力の低下を的確に判定することで、触媒の劣化を的確に判定することができる。

【0031】そして、エンジン11からの排気ガスにはストイキあるいはリッチ空燃比であっても酸素とHC、CO、H<sub>2</sub>等の還元剤が完全には反応せずに共存した状態で存在しており、通常のO<sub>2</sub>センサではリッチ空燃比の排気ガス中でも少量含まれる酸素を排気側の白金電極により酸化して酸素を消費して酸素濃度をほぼ0に近い値にまで低下させ、スイッチング特性(Z特性)が出るようになっている。そこで、本実施形態では、O<sub>2</sub>センサ28の排気側の電極を酸化能力の無いまたは劣る材料を用いて酸素濃度に対応した出力が得られるようにしている。触媒の上流側では、酸素と還元剤が共存状態であっても、触媒により酸素は還元剤酸化のために消費されるが、この触媒が劣化して酸化能力が低下すると、この酸素や還元剤が触媒の下流側に漏れ出てくる。従って、この濃度を測定することで触媒の酸化能力の低下、即

ち、劣化を判定することができる。

【0032】従って、排気浄化触媒装置23の下流側の酸素濃度を測定するO<sub>2</sub>センサ28は、図2に示すように、ハウジング31内にコップ型の検出素子32が取付けられ、この検出素子32の周囲に素子カバー33が取付けられている。この検出素子32は、ジルコニア固体電解質34の内側に内側電極(大気側Pt電極)35が装着され、外側に外側電極(排気側電極)36が装着されると共に、この外側電極36の外側に電極保護層(セラミック等のコーティング)37が付与されて構成されている。従って、内側電極35に高酸素濃度の空気を導入し、外側電極36に低酸素濃度の排気ガスを導入すると、ジルコニア固定電解質34が内外面の酸素濃度差に応じて起電力を発生し、この起電力に基づいて酸素濃度を検出することができる。

【0033】そして、本実施形態では、このO<sub>2</sub>センサ28にて、排気側となる外側電極36を酸化能力の無いまたは劣る材料とするために、白金(Pt)を燃料やエンジンオイルに浸漬させて鉛(Pb)により被毒させてある。なお、被毒成分としては、鉛(Pb)の他に硫黄(S)、酸素(O<sub>2</sub>)等を用いてもよく、その他にリン(P)、亜鉛(Zn)、カルシウム(Ca)などでもよい。その他に外側電極36の材料としては、貴金属の中でも酸化能力の低いロジウム(Rh)が好適である。更に、外側電極36の材料としては、融点が800℃以上(排気ガスで溶融しない温度)で導電性を有する金属や合金であればよく、例えば、ステンレス(Fe)、タングステン(W)、ニッケル(Ni)、イリジウム(Ir)、金(Au)、銀(Ag)、銅(Cu)などがある。

【0034】ここで、本実施形態の排気浄化触媒の劣化検出装置による制御を図3に示すフローチャートに基づいて詳細に説明する。図3に示すように、まず、ステップS1では、吸蔵型NO<sub>x</sub>触媒25の暖機が完了したかどうか判定する。この暖機完了は、高温センサ24が検出した排気温度から吸蔵型NO<sub>x</sub>触媒25の触媒温度を推定し、この触媒温度が触媒活性温度(例えば、200~300℃)以上であるかどうかで判定する。触媒温度が触媒活性温度より低ければそのままリターンし、触媒温度が触媒活性温度以上であれば、ステップS2に移行する。このステップS2では、空燃比がストイキまたはリッチ空燃比かどうかを判定する。この空燃比の判定は、O<sub>2</sub>センサ27が検出した酸素濃度から検出し、排気ガスの空燃比が酸化(リーン)雰囲気であればそのままリターンし、ストイキまたはリッチ空燃比であれば、ステップS3に移行する。

【0035】そして、このステップS3では、吸蔵型NO<sub>x</sub>触媒25が暖機完了状態で且つ排気ガスが還元雰囲気

の酸素濃度が所定値（所定値は、上流側の $O_2$ センサ27の出力に応じて設定するか、あるいはエンジン負荷とエンジン回転数とから排気状態に対応する値がマップ検索される）以上であるかどうかを判定する。即ち、前述したように、吸蔵型 $NO_x$ 触媒25の上流側の排気ガスにはストイキあるいはリッチ空燃比であっても $HC$ 、 $CO$ 、 $H_2$ 等の還元剤の他に少量の $O_2$ が存在しており、吸蔵型 $NO_x$ 触媒25により酸素は還元剤酸化のために消費されるが、この吸蔵型 $NO_x$ 触媒25が劣化すると酸化能力が低下し、 $O_2$ 、 $HC$ 、 $CO$ 、 $H_2$ がその下流側に漏れ出てくる。従って、 $O_2$ センサ28がこの吸蔵型 $NO_x$ 触媒25から漏れ出た $O_2$ を検出し、その $O_2$ 濃度が所定値より低ければ吸蔵型 $NO_x$ 触媒25は劣化していないと判定してそのままリターンし、所定値以上であれば、ステップS4で吸蔵型 $NO_x$ 触媒25の劣化を判定し、ステップS5にて、計器盤のエンジンチェックランプを点灯する等により運転者に認識できるようにすればよい。これにより運転者は整備工場等で劣化触媒の交換等の措置をとることができる。

【0036】このステップS3において、 $O_2$ センサ28が検出した排気ガスの酸素濃度による吸蔵型 $NO_x$ 触媒25の劣化判定について説明すると、 $O_2$ センサ28は、内側電極35側の高酸素濃度の大气と外側電極36側の低酸素濃度の排気ガスとの酸素濃度差に応じて起電力を発生するものであり、排気ガスの酸素濃度が低いほど大きな起電力を発生するようになっている。そして、本実施形態では、 $O_2$ センサ28における排気側となる外側電極36を酸化能力の無いまたは劣る材料（例えば、白金を鉛被毒）としてあるため、 $O_2$ センサ28の出力（起電力）は排気ガスの酸素濃度に対応したものとなっている。

【0037】従って、図4に示すように、吸蔵型 $NO_x$ 触媒25が正常な状態では、排気ガス中の $O_2$ が吸蔵型 $NO_x$ 触媒25で還元剤酸化のために消費されるため、ストイキを基準としてリッチ空燃比側で酸素濃度が低くなり、 $O_2$ センサ28の出力電圧（起電力）が大きいものとなっている。そして、吸蔵型 $NO_x$ 触媒25が劣化してくると、排気ガス中の $O_2$ が吸蔵型 $NO_x$ 触媒25で還元剤酸化のために消費されなくなって下流側へ漏れたため、リッチ空燃比側で酸素濃度が高くなり、出力電力がA、B、C、D、Eと小さくなっていく。この場合、例えば、判定条件を流入する排気の空燃比がリッチ空燃比が $X_1$ のときとし、触媒劣化条件を出力電力が $Y_1$ 以下とすると、ステップS3で $O_2$ センサ28の出力電圧が $Y_1$ 以下になると、触媒下流の酸素濃度が高いということで触媒劣化と判定する。即ち、出力電圧が $Y_1$ 以下になると、触媒酸化能力、つまり、触媒浄化能力が低下し、排気ガス中の $HC$ 、 $CO$ 、 $NO_x$ などの有害物質が所定値以上含有していると判断する。

【0038】このように本実施形態の内燃機関の排気浄

化装置では、吸蔵型 $NO_x$ 触媒25より下流側の $O_2$ センサ28にて、排気側となる外側電極36を酸化能力の無いまたは劣る材料として排気ガスの酸素濃度に対応した値を出力可能とし、吸蔵型 $NO_x$ 触媒25が暖機完了状態で且つ排気ガスが還元雰囲気するとき、この $O_2$ センサ28が検出した排気ガスの酸素濃度が所定値以上であれば、吸蔵型 $NO_x$ 触媒25の劣化を判定し、エンジンチェックランプを点灯する等により運転者に認識させるようにしている。このように吸蔵型 $NO_x$ 触媒25の排気浄化能力に直接関連する酸化能力の低下を的確に判定して吸蔵型 $NO_x$ 触媒25の劣化を的確に判定することができ、また、暖機完了後に触媒の劣化判定を行うことで、判定機会を十分に確保して高精度の劣化判定が可能となる。

【0039】図5に本発明の第2実施形態に係る排気浄化触媒の劣化検出装置による劣化検出制御を表すフローチャートを示す。なお、前述した実施形態で説明したものと同様の機能を有する部材には同一の符号を付して重複する説明は省略する。

【0040】図5に示すように、まず、ステップS11では、吸蔵型 $NO_x$ 触媒25の暖機が完了したかどうか判定し、高温センサ24が検出した排気温度から推定した吸蔵型 $NO_x$ 触媒25の触媒温度が触媒活性温度（例えば、 $200 \sim 300^\circ C$ ）より低ければそのままリターンし、触媒温度が触媒活性温度以上であれば、ステップS12に移行する。このステップS12では、吸蔵型 $NO_x$ 触媒25の劣化診断条件が成立したかどうか判定する。この劣化診断条件が成立は、エンジン11の燃料噴射モードが圧縮行程噴射モードとされて燃料が圧縮行程で噴射され、空燃比がストイキあるいはリッチ空燃比になっているかどうかを判定する。この圧縮ストイキ運転あるいは圧縮リッチ運転は触媒劣化診断のために所定期間ごと、例えば、所定走行距離ごとに行うようにしてもよい。この圧縮ストイキ運転時や圧縮リッチ運転時には、圧縮行程で燃料が噴射されるために、吸気行程噴射における運転時に比べて同一の空燃比であっても、排気に未反応物としての $O_2$ 、 $HC$ 、 $CO$ 、 $H_2$ 等が多く含まれることとなり、酸素濃度や還元剤濃度の増減傾向が顕著となって検出値を明確に表すことができる。そして、このステップS12にて、吸蔵型 $NO_x$ 触媒25の劣化診断条件が成立していなければ、そのままリターンし、成立していれば、ステップS13にてそのまま圧縮ストイキまたは圧縮リッチ運転を行う。

【0041】そして、ステップS14では、吸蔵型 $NO_x$ 触媒25（排気浄化触媒装置23）より下流側にて $O_2$ センサ28が検出した排気ガスの酸素濃度が所定値以上であるかどうかを判定する。前述の実施形態と同様に、 $O_2$ センサ28がこの吸蔵型 $NO_x$ 触媒25から漏れ出た $O_2$ を検出し、その $O_2$ 濃度が所定値より低ければ吸蔵型 $NO_x$ 触媒25は劣化していないと判定してそ

のままリターンし、所定値以上であれば、ステップ S 15 で吸蔵型 NO<sub>x</sub> 触媒 25 の劣化を判定し、ステップ S 16 にて、計器盤のエンジンチェックランプを点灯する等により運転者に認識できるようにすればよい。これにより運転者は整備工場等で劣化触媒の交換等の措置をとることができる。

【0042】このように本実施形態の内燃機関の排気浄化装置では、吸蔵型 NO<sub>x</sub> 触媒 25 の劣化診断条件としてエンジン 11 の圧縮ストイキあるいは圧縮リッチ運転を判定し、判定に最適な運転状態である圧縮ストイキあるいは圧縮リッチ運転のときだけ O<sub>2</sub> センサ 28 が検出した排気ガスの酸素濃度に基づいて吸蔵型 NO<sub>x</sub> 触媒 25 の劣化を判定するようにしている。従って、排気に O<sub>2</sub>（あるいは H<sub>2</sub>C、CO、H<sub>2</sub> 等の還元剤）が多く含まれる圧縮ストイキあるいは圧縮リッチ運転時に吸蔵型 NO<sub>x</sub> 触媒 25 の劣化判定を行うことで、酸化能力の低下を的確に判定して吸蔵型 NO<sub>x</sub> 触媒 25 の劣化を的確に判定することができる。

【0043】なお、上述した実施形態では、吸蔵型 NO<sub>x</sub> 触媒 25 より下流側に O<sub>2</sub> センサ 28 を設けて排気ガスの酸素濃度を検出したが、O<sub>2</sub> センサ 28 に代えてリニア A/F センサを用いてもよい。リニア A/F センサを用いる場合においても、センサの外側電極は酸化能力がないまたは劣る材料とすることが望ましい。また、吸蔵型 NO<sub>x</sub> 触媒 25 より下流側の O<sub>2</sub> センサ 28 が検出した排気ガスの酸素濃度が所定値以上であるときに、吸蔵型 NO<sub>x</sub> 触媒 25 が劣化したと判定したが、前述したように、排気ガスにはストイキあるいはリッチ空燃比であっても酸素以外に H<sub>2</sub>C、CO、H<sub>2</sub> 等の還元剤が存在しており、触媒が劣化して酸化能力が低下すると還元剤を酸化できずに触媒の下流側に漏れ出てくる。従って、この還元剤の濃度を HC センサ、CO センサ、H<sub>2</sub> センサ等の還元剤センサにより測定し、この還元剤濃度が所定値以上であるときに、吸蔵型 NO<sub>x</sub> 触媒 25 の酸化能力の低下、即ち、劣化を判定してもよい。

【0044】また、上述の実施形態では、吸蔵型 NO<sub>x</sub> 触媒 25 に流入する排気ガス中の酸素濃度を O<sub>2</sub> センサ 27 により検出したが、O<sub>2</sub> センサ 27 に代えてリニア A/F センサを使用してもよいし、O<sub>2</sub> センサ 27 を廃止してエンジンの運転状態に基づいて吸蔵型 NO<sub>x</sub> 触媒 25 に流入する排気の状態を推定してもよい。更に、上述の実施形態では、触媒が暖機状態であることを高温センサ 24 の出力に基づいて検出するものとしたが、水温等のエンジンの運転状態に基づいて推定しても良いし、O<sub>2</sub> センサの活性判定で代用できれば代用してもよい。更には、エンジン始動後から期間に基づいて推定してもよい。

【0045】また、ここでは、酸化能力の低下により触媒の劣化を判定しているが、酸化能力と還元能力の劣化については相関があり、酸化能力が低下している場合は

還元能力も低下していると判断できるので、三元触媒等において、酸化能力が低下している場合は還元能力も含めた触媒能力全体が低下していると判断できる。

【0046】また、上述の実施形態では、吸蔵型 NO<sub>x</sub> 触媒を有する排気浄化装置について説明したが、本発明の排気浄化触媒は吸蔵型 NO<sub>x</sub> 触媒に限定するものではなく、NO<sub>x</sub> を吸着して還元剤により直接接触還元する NO<sub>x</sub> 吸着触媒や選択還元型 NO<sub>x</sub> 触媒や三元触媒に適用してもよい。更に、エンジンについても、上述の実施形態のような筒内噴射型エンジンに限らず、吸気管噴射型リーンバーンエンジンでもよいし、リーンバーンエンジンでなくてもよく、ディーゼルエンジンにも適用できる。

【0047】特に、上述の実施形態において、近接三元触媒 22 の劣化を検出する場合は O<sub>2</sub> センサ 27、29 を、三元触媒 26 の劣化を検出する場合は O<sub>2</sub> センサ 28 と三元触媒 26 の下流に設けたセンサ O<sub>2</sub> 30（図 1 参照）を、排気浄化触媒装置 23 の劣化を検出する場合は O<sub>2</sub> センサ 27、30 を、触媒システム全体の劣化を検出する場合は O<sub>2</sub> センサ 29、30 を使用すればよく、これらの場合は、センサは O<sub>2</sub> センサに限らず、リニア A/F センサ、HC センサ、CO センサ、H<sub>2</sub> センサでもよい。また、上流側のセンサは使用せずに流入する排気ガスの状態でエンジン運転状態を推定してもよい。そして、下流側に O<sub>2</sub> センサあるいはリニア A/F センサを使用した場合は、外側電極を酸化能力のないまたは劣る材料とすればよい。また、触媒の上下流にセンサを装着した場合は、上下流の酸素濃度あるいは還元剤濃度の差が小さいとき、触媒の酸化能力が低下していると判断し、触媒劣化と判定してもよい。このとき、O<sub>2</sub> センサあるいはリニア A/F センサを用いた場合は、下流側センサのみならず上流センサも外側電極を酸化能力のないまたは劣る材料としてもよい。

【0048】

【発明の効果】以上、実施形態において詳細に説明したように本発明の排気浄化触媒の劣化検出装置によれば、排気中の酸素濃度あるいは還元剤濃度に相関する指標が所定値よりも酸素濃度あるいは還元剤濃度が高い側になると、排気浄化触媒の劣化を判定するようにしたので、触媒の排気浄化能力に直接関連する触媒の酸化能力の低下を的確に判定することで触媒の劣化を的確に判定することができ、また、暖機完了後に触媒の劣化判定を行うことで、判定機会を十分に確保して高精度の劣化判定を可能とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の第 1 実施形態に係る排気浄化触媒の劣化検出装置を適用した内燃機関の排気浄化装置の概略構成図である。

【図 2】酸素濃度センサの要部断面図である。

【図 3】第 1 実施形態の排気浄化触媒の劣化検出装置に



13

よる劣化検出制御を表すフローチャートである。

【図4】空燃比に対する酸素濃度センサの出力電圧を表すグラフである。

【図5】本発明の第2実施形態に係る排気浄化触媒の劣化検出装置による劣化検出制御を表すフローチャートである。

【符号の説明】

11 エンジン

21 排気管（排気通路）

22 三元触媒

\*23 排気浄化触媒装置

24 高温センサ（暖機完了検知手段）

25 吸蔵型NOx触媒

26 三元触媒

27 O<sub>2</sub> センサ（流入排気状態検知手段）

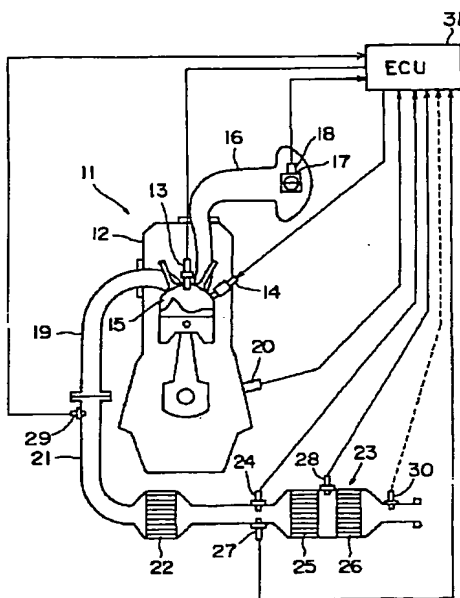
28 O<sub>2</sub> センサ（排気成分検出手段）

29 O<sub>2</sub> センサ

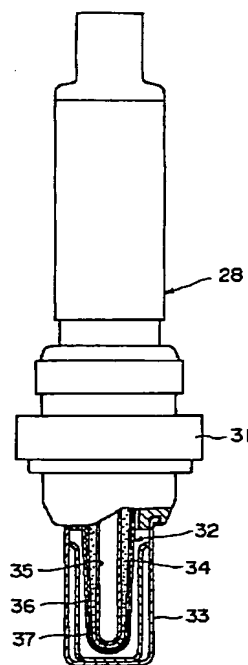
31 電子コントロールユニット、ECU（劣化判定手段）

\*10

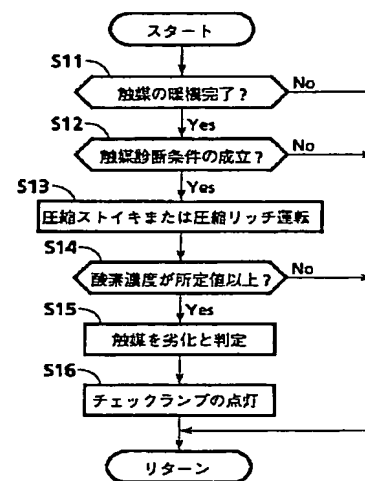
【図1】



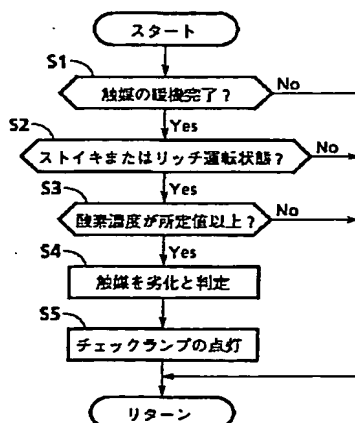
【図2】



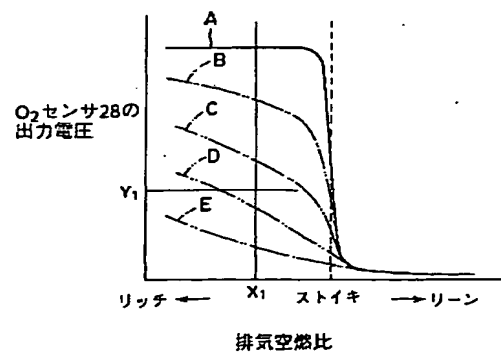
【図5】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

Fターム(参考) 3G084 DA27 FA00 FA20 FA29  
3G091 AA02 AA12 AA17 AA18 AA23  
AA24 AA28 AB03 AB05 AB06  
BA11 BA14 BA15 BA19 BA27  
BA32 BA33 BA34 CB02 CB03  
CB05 CB07 DB06 DB10 EA01  
EA03 EA07 EA16 EA17 EA31  
EA33 EA34 EA38 FB10 FB11  
FB12 FC02 GB02Y GB03Y  
GB05W GB06W GB07W HA03  
HA36 HA37 HA38 HA42 HA47